

FUEL CELL

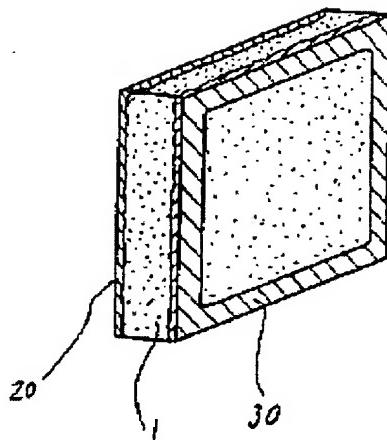
Publication number: JP63236262
Publication date: 1988-10-03
Inventor: YASUKAWA SABURO; DOI RYOTA
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
- International: H01M4/86; H01M8/04; H01M4/86; H01M8/04; (IPC1-7): H01M4/86
- european: H01M4/86; H01M8/04C2F
Application number: JP19870070701 19870325
Priority number(s): JP19870070701 19870325

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63236262

PURPOSE: To prevent reduction of cell performance to high density fuel and reduce starting time at low temperature by providing a layer of catalyst for power generation and a layer of catalyst for direct combustion separated from each other.

CONSTITUTION: By providing the second catalyst layer 30 for direct combustion of fuel on the opposite side to the first catalyst layer 20 which contributes to electric output, fuel coming from the separator on the fuel side is burnt in the second catalyst layer 30. Since the rate of direct combustion of fuel in the first catalyst layer 20 can be made extremely small, power generating ability based on electrochemical reaction in the first catalyst layer 20 is not reduced. Heat by direct combustion can thus be utilized effectively and starting time at low temp can be shortened without reducing cell performance or its life.



⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭63-236262

⑯ Int.Cl.⁴
H 01 M 4/86

識別記号 庁内整理番号
M-7623-5H

⑰ 公開 昭和63年(1988)10月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑨ 発明の名称 燃料電池

⑩ 特願 昭62-70701

⑪ 出願 昭62(1987)3月25日

⑫ 発明者 安川三郎 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑬ 発明者 土井良太 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑭ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑮ 代理人 弁理士 鵜沼辰之 外1名

明細書

1. 発明の名称

燃料電池

2. 特許請求の範囲

1. 電解質を介して燃料極と空気極が対向配置されてなる単位電池が、セパレータを介して複数個積層されてなる燃料電池において、前記燃料極で発生したプロトンを還元する第1の触媒と、燃料を直接酸化する第2の触媒とが分離されて設けられてなることを特徴とする燃料電池。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記第1の触媒層が前記空気極の電解質側に設けられ、かつ前記第2の触媒が空気極のセパレータ側に設けられてなることを特徴とする燃料電池。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記第1の触媒層が前記空気極の電解質側に設けられ、前記第2の触媒層が空気が流通するセパレータ側内に設けられてなることを特徴とする燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は燃料電池に係り、特にメタノール電池等の低温作動型電池で、電池性能を低下させる事なく直接燃料を利用し電池の起動昇温を早めるに好適な燃料電池の電池構造に関するものである。

(従来の技術)

メタノール燃料電池に用いられる空気極は第2図に示すように、空気拡散に良好な多孔基材電極基材1の片側の面に白金等の触媒2が形成された構造をとる。又、この空気極を用いた電池積層体の構造は通常第3図に示す如くの構成をとる。即ち、イオン交換膜3を介してイオン交換膜側にメタノール(燃料)分解触媒42を塗布した燃料側多孔電極41、反対側に還元触媒22を塗布した空気側多孔電極21をサンドイッチ状に挟み、この両側を燃料流通溝52および酸化剤の空気流路溝12を設けた不浸透セパレータ11および51で挟んだ単位構成となる。これらが複数個積層されて電池積層体となる。この積層構成は極めて簡単で量産に向いた安価なものである。しかし、極めて狭い場所に、燃料、空気を分離させ流入させ

てやらねばならない構造であるため、積層界面のシールが極めて難しく、燃料の空気極側への漏れを皆無にする事は困難であつた。この為、燃料の空気極での直接酸化が多少とも起こり、電池性能・寿命上好ましく無かつた。この直接燃焼を極力抑える為、リン酸型等のガス燃料使用の燃料電池では空気側との圧力バランスを取る運転方法がとられている。またメタノール直接型等の液体燃料使用の燃料電池では、できるだけ液体燃料の濃度を低くする運転方法を取るなど運転手法により対処するのが一般的であつた。

この様に、定常運転ではなるべく、直接の燃焼が無い事が望ましいが、可搬型の独立電源として使用されるメタノール直接型の燃料電池では、低温時の起動時間を速めるため、この直接燃焼を利用した加熱昇温が行われている。即ち、燃料濃度を起動時のみ高濃度にする手法、また空気極に直接燃料（メタノール）を混入させる手法等である。

第4図は従来構造の空気極を用いて単位電池を40セル積層したメタノール燃料電池の起動昇温

特性を示したものである。電解液中のメタノール濃度を1～3(mol/l)に増加させるに従い、起動昇温時間が約30～20(分)と短くできる事がわかる。尚、ここでは起動完了温度を燃料電池が充分出力を供給できる温度の40(℃)としてある。

(発明が解決しようとする問題点)

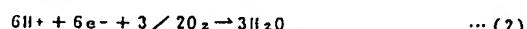
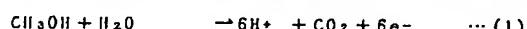
上記従来技術は、空気極での直接燃焼が、空気極の触媒を劣化させてしまう点について配慮されておらず、電池性能および寿命を著しく低下させてしまう問題があつた。特に、メタノールを直接燃焼させる直接型燃料電池では、この直接燃焼による熱を利用し、積層電池の昇温を速め起動時間を短くする手法がとられるが、この場合に、電池性能が著しく低下し、出力がとれなくなるという問題が起こつていた。

第5図に示す様に電解液中のメタノール濃度を増大していくと、電池性能が著しく低下してしまう事が判る。即ち、1(mol/l)から3(mol/l)へのメタノール濃度の増加によつて定格60(mA

/cd)付近で約70(mV)の性能低下が起こり出力は80(%)程になつてしまつことが判る。また、逆電流印加の特性から、この直接燃焼により、約15(mA/cd)の電流密度の電流が実効的に失われてしまつていることが判る。

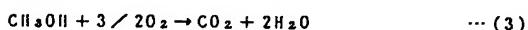
さらに詳説すると次にとおりである。第6図は、電気化学的反応に寄る発電反応と、燃料の直接燃焼反応とを模式的に表わしたものである。イオン交換膜3の両側を空気極21および燃料極41で挟み、セパレータ51で仕切つた単位電池構成を示す。電気化学反応に基づく発電反応は、以下の如くである。即ち、燃料極の触媒層42の反応部

(1)では、下記(1)式の反応が起こり、プロトンH⁺を生成し、プロトンH⁺はイオン交換膜3を通して、対極の空気極の触媒層21の反応部(II)にて下記(2)式の反応が起こりH₂Oを生成し、この時余剰の電子が外部回路に流れ発電が起こる。



これに対し、燃料の直接燃焼の反応は、透過及

至意図的に混入されたメタノール燃料(CH₃OH)が下記(3)の反応式に示す如く、空気極触媒22の反応部(III)にて直接CO₂とH₂Oになる反応である。



空気極では、反応に必要なO₂を不足なく供給し、生成するH₂Oを迅速に除去してやる事が高出力を維持する基本であるが、この直接燃焼反応が空気極触媒22中で起こると実発電に寄与する電気化学的反応の有効面積が減少するばかりでなく、発生する過剰の生成・反応水を除去してやる必要が起つる。

直接燃焼による電池性能の初期低下は、この実効面積の減少並びに生成物除去の効率の低下が原因と思われる。更に、直接燃焼を頻繁に起こせると電池性能が段階的に下がり(劣化)、電池寿命が短くなることが判つてゐる。これは、直接燃焼による局部的な発熱により触媒であるPtが凝集してしまうためであることが電池解体後のPt粒子の電顕観察より判つてゐる。

本発明の目的は、上記のような電池性能並びに寿命の低下を起こさせることなく、直接燃焼による熱を効率的に利用し電池の低温起動時間を短くすることができる燃料電池を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明は、電解質を介して燃料極と空気極が対向配置されてなる単位電池が、セパレータを介して複数個積層されてなる燃料電池において、前記燃料極で発生したプロトンが還元する第1の触媒と、燃料を直接酸化する第2の触媒とが分離されて設けられていることを特徴とする燃料電池である。

〔作用〕

電気出力に寄与する第1の触媒層と反対側の面に燃料の直接燃焼用の第2の触媒層とが設けられることにより、燃料側のセパレータから透過してきた燃料は第2の触媒層で燃焼し、第1の触媒層で燃料が直接燃焼する割合を極めて小さくする事ができるので、第1の触媒層での電気化学反応に基づく発電能力の低下を生じることがない。

り Pt を用いるのが一般的である。また、第2の触媒層に用いる燃料燃焼を促進させる触媒もほぼ同様で、Pt 以外に Au, Pd 等がある。第1および第2層の触媒層成分、並びに形成処理（特に焼成）が、ほぼ同一である方が製造上好ましく、本実施例では Pt 触媒を両触媒層に用いた。

第1図に示す空気極構造をとる電極を用いた単位電池を多セル積層して成る燃料電池の積層体では、隣接燃料極側のセパレータ側から浸透してきた燃料及び空気に意図的に混入された燃料は、空気極裏面に形成された直接燃焼用の触媒層 3 にて消費され、発電部の触媒である第一の触媒層 2 まで透過していく燃料を極力小さくできる。即ち、触媒層 2 で有効に発電反応に寄与できる効率的な触媒の活性点数を減少させることができない。しかし、第2の触媒層 3 において、燃料が直接燃焼するため、積層電池の起動昇温時間を短縮することができる。

第7図は電解液中のメタノール濃度が 2 (mol/l) の場合における上記実施例電極と、従来構造

〔実施例〕

次に本発明の実施例を添付図面に基づいて詳説する。

第1図は、本発明にかかる燃料電池の一実施例に用いられる空気極の構造を示す斜視図である。カーボン繊維基材の多孔電極基材 1 の片面に発電反応（還元反応）を起こす第1の触媒層 2 0 を形成し、他面の一部（周辺が好ましい）に燃料燃焼用の第2の触媒層 3 0 を燃料直接燃焼用の触媒として形成した空気極構造をとる。なお、触媒層 2 0 を空気側多孔電極基材の一部に形成するには、全面に形成すると触媒層は目が細かいため、空気の目詰り防止のためである。実施例では、第1および第2触媒層共、Pt (白金) 触媒を基本としこれに炭素粉（アセチレンブラック等）を混合し、テフロンディスパージョンをバインダーとし焼成固着させたものである。

第1の触媒層に用いる発電反応（還元反応）を促進させる触媒としては、Pt 以外に、Au, Pd, W, Mo 等があるが、Pt が最も安定であ

り（第2の触媒層 3 が存在せず）の電極との電池性能の相異を示したものである。本実施例電池では、無負荷近傍で約 90 (mV)、また定格 60 (mA/cm²) 近傍で約 30 (mV) の電池性能の向上がある事が判る。これは前述の如く発電に寄与する触媒層 2 へ透過していく燃料が、燃焼用触媒層 3 の形成により著しく少なくなるためである。

尚、積層電池の起動昇温は本発明に基づく電極のものと、従来電極のものとは、ほぼ同様で、前記の第4図に示す如く、電解液中のメタノール濃度に依存したものになる。

以上の如く、本実施例によれば、積層電池の低温起動（昇温）を速める為、電解液中の燃料濃度を上げても、電池性能を低下させることなく良好なる電源にできる効果がある。

第8図は、本発明の他の実施例を示すものであり、燃料を直接燃焼できる第2の触媒層 3 0 をセパレータの空気溝内に形成した実施例を示す構成図である。セパレータ 5 1 裏面の溝 5 2 内に燃料直接燃焼用の第2の触媒層を形成したものでも、

同様に電池性能を低下させることなく起動時間を速める効果が得られる。セパレータ51に形成することにより燃焼触媒の劣化などからのメンテナンス時の部品交換等では、電池本体を交換する必要がなく有利である。しかし、触媒の焼成を空気極、セパレータと2度に分け焼成する必要があり、製造上からは、第一および第二の触媒層を空気極の表面に形成させる第1図に示す実施例の方が有利である。

尚、上記実施例では液体燃料を用いるメタノール燃料電池を中心にして説明したが、同様の原理にて気体燃料を用いるリン酸型燃料電池にも有効である。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明にかかる燃料電池によれば、発電用の触媒層と燃料の直接燃焼用の触媒層とが分離して設けられているために、高濃度の燃料に対しても電池性能を低下させることなく、しかも低温時の起動時間を短くすることができるという効果を奏す。

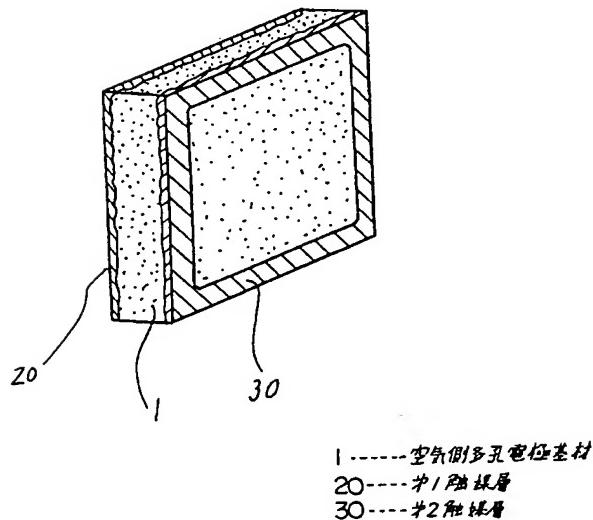
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明にかかる燃料電池の空気極電極の一実施例を示す構造図、第2図は従来の空気極電極の構造図、第3図はその積層電池の構造図、第4図は燃料電池の起動昇温特性を示すグラフ、第5図は電池性能の燃料濃度依存を示すグラフ、第6図はメタノール燃料電池反応の模式図、第7図は従来構造および本発明構造の電池性能の相異を示す電流密度とセル電圧の関係を示すグラフ、また、第8図は本発明の第2の実施例であり、セパレータ上に燃料直接燃焼用の触媒層を形成したものと示す構成図である。

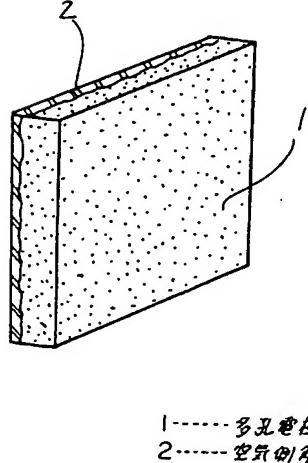
1…空気極多孔電極基材、20…空気極発電用触媒層、30…空気極直接燃焼用触媒層。

代理人 弁理士 初沼辰之

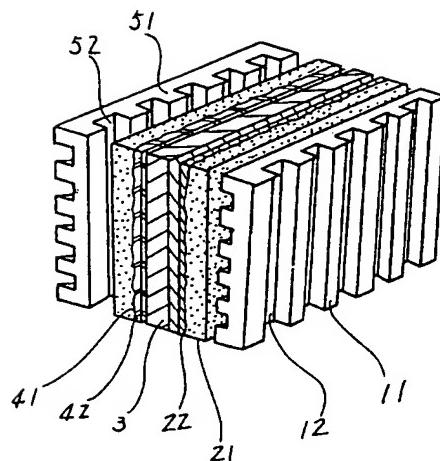
第1図



第2図

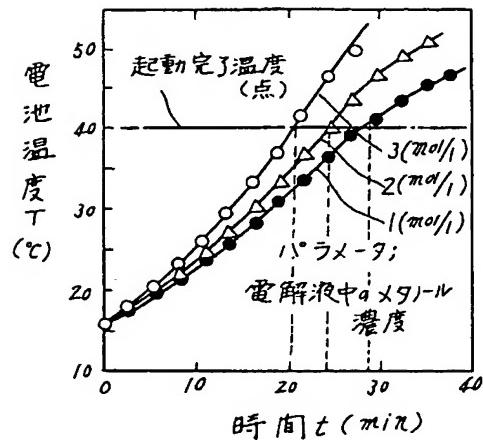


第3図

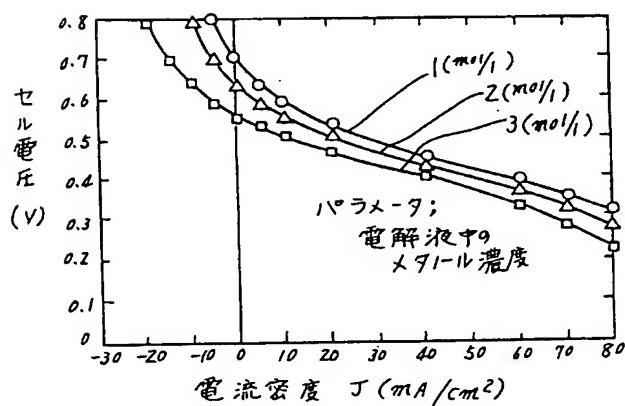


3-----イオン交換膜
 11-----空気側セル-9
 12-----空気流通溝
 21-----空気側多孔電極
 22-----空気側膜媒
 41-----燃料側多孔電極
 42-----燃料側膜媒
 51-----燃料側セル-9

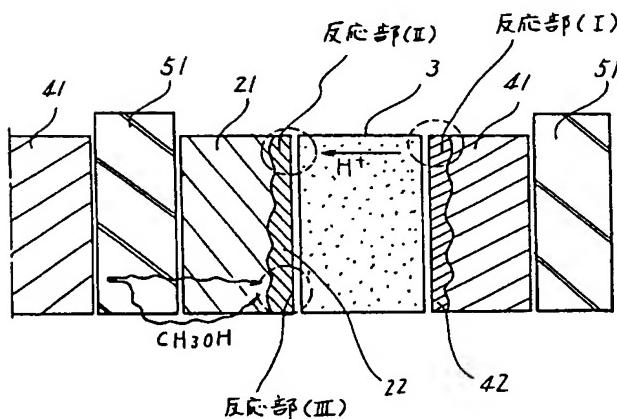
第4図



第5図

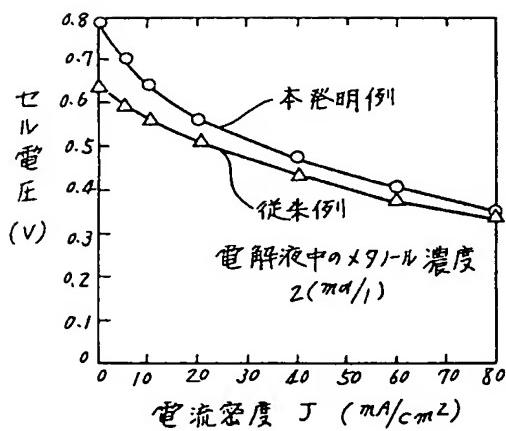


第6図

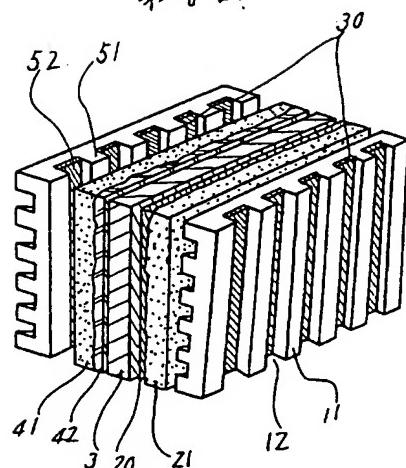


3-----イオン交換膜
 21-----空気極
 22-----空気流通溝
 41-----燃料極
 42-----燃料極膜媒層
 51-----セル-9

第7図



第8図



- | | |
|----------------|----------------|
| 3----イオン交換膜 | 41----燃料側多孔電極 |
| 11----空気側セパレータ | 42----燃料側隣接 |
| 12----空気流通溝 | 51----吸料側セパレータ |
| 21----空気側多孔電極 | 52----燃料側通路 |
| 22----空気側隣接 | |